

Vol.9 2013

ANNUAL REPORT

Department of Material Science
Graduate School of Science
Josai University

城西大学大学院理学研究科
物質科学専攻

Annual Report

Department of Material Science
Graduate School of Science
Josai University

Vol. 9

March 2013

城西大学大学院理学研究科
物質科学専攻

**Copyrighted materials in this publication were reproduced
with permission from the copyright owners.**

目次

研究紹介

情報科学部門

情報科学研究室	1
---------	---

分子物性光学部門

分子分光学研究室	2
----------	---

反応動力学研究室	3
----------	---

物質機能部門

物質機能科学研究室	4
-----------	---

分子集合体科学研究室	7
------------	---

分子設計部門

物理有機化学研究室	8
-----------	---

合成有機化学研究室	10
-----------	----

天然物有機化学研究室	12
------------	----

海外研究渡航報告	13
----------	----

修士論文発表会	15
---------	----

修士課程中間発表会	16
-----------	----

サイエンス・ビジネス・セミナー	17
-----------------	----

2012 年 業績リスト

研究論文	18
------	----

総説・著書	21
-------	----

学会発表	22
------	----

論文別刷または抄録	28
-----------	----

量子化学に基づく非経験的分子軌道法や高次元アルゴリズムに基づく分子動力学法といった手法を用いた分子の機能や物性の解析が中心的研究テーマである。特に分子構造の変化や化学反応に関する様々な問題についてアプローチを行っている。

最近の研究例を以下に紹介する。

高次元アルゴリズムを用いてプロトン化水クラスター(PWC)多量体の計算を行っている。PWC は生体内の空間に存在するといわれており、重要な物質である。高次元アルゴリズムを用いた最適化計算により 7 量体までの既知の重要な安定構造を計算することができた。さらに現在までに正確な計算が行われていない 8 量体についての構造探索を行ったが、以前に最安定構造として報告されている構造は最安定構造では無いことがわかった。今後はより多くの局所安定構造を探索していく予定である。

ルチジン誘導体は近年問題となっているホルムアルデヒドの検出物質である。本研究室ではルチジン誘導体の基底状態ならびに励起状態の解明を行ってきたが¹⁾、より詳細に出発物質である β -ジケトンの置換基効果を解明するためには、反応機構の解明が必要であり、非経験的分子軌道計算により反応経路の解明を試みた²⁾。さらに溶媒の影響を考慮するために、水 1 分子を触媒として付加した場合の反応経路計算を試みて、水脱離反応の活性化エネルギーがかなり低下することを見いだした。

エタノールアミン類は近年問題となっている、二酸化炭素温室効果ガスの吸蔵物質として代表的なものである。エタノールアミン類と水溶媒下での二酸化炭素との量子化学計算はいくつか行われてきたが、いずれもエタノールアミン類のトランス構造を仮定している。そこでエタノールアミンの異性体探索を高次元アルゴリズムを用いて行い、いくつかの構造を見いだした。またさらにエタノールアミンに水を 2 分子付加させて構造計算を行ってみたところ、水が脱離しやすい構造が最安定であることがわかった。

1) "Theoretical study on ground and excited states of 3,5-diacetyl-1,4- dihydrolutidine", H. Teramae, Y. Y. Maruo, J. Nakamura, *Intern J. Chem. Model*, **4**, 49-55 (2012).

2) "Theoretical study on the reaction mechanism of formation of 3,5-diacetyl-1,4- dihydrolutidine", Hiroyuki Teramae and Yasuko Y. Maruo, *Intern. J. Quantum Chem.*, **113**, 393-396 (2013).

我々は二原子分子の分子構造をどこまでも精密に決定してゆくという観点の下、non-Born-Oppenheimer の取扱いを実験、理論の両面から検討して精密な構造決定を行っている。

スペクトルの解析に使用できる non-Born-Oppenheimer の取扱いの理論には混乱もみられ、establish された適当なものがない。現状は numerical method といわれるものがしばしば用いられているが、当該方法の根本思想は単に数値パラメーターでスペクトル fit を行なうことにあり、伝統的分子定数を見捨て、パラメーターの物理的意味も不明である。それに対して我々の方法は Schrödinger 方程式の解析的解によるものであり、パラメーターは伝統的分子定数に基づいていて、物理的意味が明瞭である。

今年度、我々の non-Born-Oppenheimer の取扱いの理論を comprehensive review として publish (book) した。¹⁾ 当該 review は 2 核の原子核と n 核の電子の運動エネルギーとそれら粒子間の位置エネルギーから出発し、Watson らの original effective Hamiltonian を経てパラメーターの indeterminacy を自動的に取入れた effective Hamiltonian に至るもので、全て解析的に解が与えられている。2 核の原子核と n 核の電子の運動エネルギーから Watson らの original effective Hamiltonian に至るプロセスでさえこれまで review がなく、これが混乱の一因となっていた。

実験的には、我々の effective Hamiltonian による Schrödinger 方程式の解析的解に基づいたスペクトル解析は HF, HCl, LiH 等について行なわれていて、高精度なスペクトル fit ができることがすでにわかっているから、この review の刊行をもって我々の non-Born-Oppenheimer の取扱いが establish される (された) ものと考えている。

本解析は高精度な TuFIR 回転スペクトルも測定誤差以内で同時 fit するので、振動回転スペクトルを可能な限り高精度にすればある意味究極な分光となる。今年度、二重試料観測系を用いて、Bruker IFS-125HR により CS, GaF, AlH, HCl の高分解能振動回転スペクトルと波長標準スペクトルを同時測定した。スペクトル位置はスペクトル線形 fit により決定しているが、これまで使用していた ORIGIN を Voigt 線形 fit ができる OPUS に代えたところスペクトル位置の決定精度が大きく改善された。一分子あたり、決定すべきスペクトル線は数千本に上る。読みが終了したら、non-Born-Oppenheimer の解析を行なって non-Born-Oppenheimer 定数を含んで伝統的分子定数に基づく分子定数を決定する。

1) Hiromichi Uehara, *Recent Res. Devel. Chem. Phys.* Vol. 6, 79-110 (2012).

超高温状態における分子の反応ダイナミックスの観測を行い、高温機能性分子の開発を目指す。その応用として合成分子の超高温下における機能や物性の解析によって分子構造の変化や化学反応に関する様々な問題についてアプローチを行っていく。

最近の研究例を以下に紹介する。

太陽光を高度に集光し、主に集光した紫外・可視光の光子を効率良く熱変換し、2500℃以上の高温炉の作成を行なっている。

今後は作成した高温炉を用いて 2500℃以上で起こる様々な高温特有な化学反応を利用して高温機能性物質の開発を行う。また太陽エネルギーを利用した高効率の熱発電システムの開発を目指す。

単一分子蛍光バイオイメージングへ展開することを目的として、蛍光性半導体量子ドットの創製とその光学特性の評価を基盤的研究課題としている。現在、光学特性の評価では分光光度計を用いた可視・紫外吸収スペクトルの測定、絶対蛍光量子収率測定装置を用いた蛍光スペクトルと量子収率の測定が可能である。

今年度実施した研究を以下に説明する。

量子ドットでは励起波長を可視から紫外にするとイオン化が起こる可能性が高くなる。蛍光をとまなわないイオン化が蛍光過程と競合する結果、紫外域での励起で蛍光の量子収率が小さくなる可能性があるので、これを検証するために CdSe 量子ドットの量子収率の励起波長依存性を調べた。予想通り励起光が短波長になるにつれて、量子収率が小さくなる傾向が認められた ($1.0 \rightarrow 0.7$)。その一方、予想外の結果として、量子収率が短波長になるにつれて単調減少ではなく大きな変動を示した。この結果は、量子ドットのエネルギー準位に依存しているイオン化と蛍光過程の寄与が細かく変動している可能性を示唆している。

バイオイメージングへの展開を念頭におき、かつ量子ドットを自製できる体制を確立するために、水溶性のテルル化カドミウム(CdTe)量子ドットを調製した。量子ドットを1分子イメージング材料として使用する際の目安となる発光量子収率10%を超えるよう、またサイズ制御即ち発光波長を選択できるよう、条件を変化させて調製した。

具体的には、塩化カドミウム(CdCl_2)二水和物 0.25 m mol および L-グルタチオン(L-GSH) 0.625 m mol を 100 mL の純水に溶解させ、これに 1 M 水酸化ナトリウム水溶液を数滴滴下し pH 8.0 に調節して Cd^{2+} -GSH 錯体水溶液を調製した[1]。並行してテルル(Te)粉末 6.2×10^{-2} , 4.6×10^{-2} , 3.1×10^{-2} m mol を水素化ホウ素ナトリウム 320 mg を加えたスクリュ管中の 10 mL 純水中で混合し窒素雰囲気を保ちつつ 30 h 静置し、水素化テルルナトリウム(NaHTe)水溶液を調製した。静置後、三口フラスコ中で NaHTe 水溶液と Cd^{2+} -GSH 錯体水溶液をワンショット混合して、30 分間窒素置換を行った。これをスターラーで攪拌しながら油浴中で 110 °C にて 25、60、90、120 分間加熱した後、油浴から取り出し氷水中で室温に冷却した。

発光ピーク波長ごとの量子収率を評価した。520 – 650 nm の範囲で発光強度が 575 nm の溶液において量子収率が最大の 12% が得られ、当初の目的を達成した。これ以外の発光波長では収率が 10% を上回ることがなかった。短波長側に発光を示す量子ドットでは収率は大きく下がり (2% 以下)、長波長側に発光を示すものもまたサイズが大きくなるに連れて低くなった (～8%)。

[1] Qian, H., Dong, C., Weng, J., Ren, J., Small, 2006, 2, 747.

魚類や甲殻類などの水圏生物の系統・進化や遺伝的集団構造について、分子系統学的、分子集団遺伝学的、分子生物学的手法を用いて研究している。主に、形態学的、生態学的、生理学的、生活史などの形質を進化学的に比較するために不可欠な、信頼性の高い系統関係の推定や、生物多様性の保全や絶滅危惧種の保護・再生の基礎データとなる遺伝的集団構造の解明、DNA 鑑定などを行っている。本年度の研究の一例を以下に紹介する。

(1) フクロアミ属の系統関係の解明

日本に生息するフクロアミ属の系統関係を明らかにするために、*A. ochotensis* を除く4種と、外群として同科異属の関係にある表在性のアミ *Neomysis* sp., *Nipponomysis imparis*、同じく潜砂性のアミ *Liella ohshimai* を検体とした。PCR 法により mtDNA の CO I 遺伝子領域を増幅し、約 700bp の塩基配列を決定した。そのうちの 410bp を系統解析に用い、近隣結合法、最節約法、最尤法による系統樹を作成した。

(2) 福井県産ドジョウの遺伝的特性の解明

コウノトリの餌としてのドジョウの養殖に際して、在来起源の親魚を用いる必要がある。しかし、福井県でも過去に外来ドジョウを放流した記録があり、現状を遺伝子により追跡した。その結果、記録のある地点のみならず、多くの地域で外来ドジョウが生息していることが示唆された。今後は、外来ドジョウの生息域の拡大を防ぐ方策が必要である。

(3) 福井県内河川におけるカジカ種群の実態の解明

カジカは卵の大きさにより小卵型・中卵型・大卵型の3つのタイプに分けられる。福井県内に生息するカジカ類は両側回遊性の中卵型であることが報告されている。しかし近年、九頭竜川では小卵型が、蓮川では大卵型が定着しているのではないかと疑われている。3つのタイプは形態的に識別するのは困難であるため、遺伝子レベルで判別を行った。その結果、疑わしい個体は全て中卵型であることが判明し、人為的な移植による外来集団の定着は現時点では認められなかった。

(4) ヤマノカミの遺伝的多様性の解明

ヤマノカミは、日本では有明海と諫早湾の流入河川にのみ分布している淡水カジカ魚類の一種である。本種は、朝鮮半島、中国大陸の黄海及び東シナ海に流入する河川にも分布しており、ヤマノカミを含む有明海の特産生物の多くは、中国大陸と陸続きであった1.5~1.8万年前の最終氷期に日本に分布域を広げ、その後の海面上昇によって取り残された大陸沿岸依存種と考えられている。ヤマノカミの遺伝的多様性を解析するために、mtDNA の調節領域を用いて解析を行った結果、中国の集団に比べ著しく多様性が低下していることがわかった。また、中国集団との分岐は、最終氷期よりもかなりふりいであろうことが示唆された。

光学顕微鏡下における集光レーザー光と物質の相互作用、例えば非線形光化学反応や光熱変換などの絡み合いを利用した新規ナノ機能体あるいはナノ秩序構造の作製に取り組んでいる。また、顕微分光やイメージングを駆使し、その形成機構の解明や構造・機能評価を行っている。昨年度は研究室立ち上げに伴う実験環境の整備とともに、新規ナノ機能体でありナノ秩序構造の構成単位と期待している金クラスター(金量子ドット)の作製を中心として研究を進めてきた。これを含めた主な研究テーマを以下に示す。

(1) 発光性金量子ドットの作製とナノ光物性の評価

ナノ秩序構造体作製やバイオイメージングへの展開を視野に入れ、タンパク質である生体親和性ウシ血清アルブミンに内包させた水溶性の金量子ドットを調製し、その光物性を調べた。調整した金量子ドットは粒径およそ 1 nm であり、発光スペクトルは 700 nm 近傍に極大を示したことから、金原子 25 個からなる Au₂₅ クラスターを調整できたと考えられる。この発光の量子収率は 10 % を越えており、半導体量子ドットに代わる発光材料としての活用が見込まれる。また、これを用いたナノ秩序構造は新奇な光学特性を示すことが期待され、現在、発光機構の分光学的な解明とともに、鋭意研究を進めている。

(2) レーザー誘起光熱還元による 2 ステップ金ナノ粒子サイズ制御

従来の金ナノ粒子の作製方法として、四塩化金酸水溶液とクエン酸水溶液を混合し加熱還元する方法(クエン酸還元法)により、粒径が 10~20 nm 程度の金ナノ粒子が作製できるが、これ以上のサイズの金ナノ粒子を狭い分布で作製することは困難である。そこで本研究では、あらかじめ調製した金ナノ粒子を成長核として四塩化金酸水溶液中で連続波レーザー(波長; 532 nm)を照射し、より大きなサイズへと粒子を成長させることを試みた。レーザーパワーを関数とした粒子の成長を確認し、任意サイズの金ナノ粒子調製への道筋をつけた。

(3) 表面増強ラマン散乱のために最適化された銀ナノ粒子集合作製

サイズを調節して銀ナノ粒子を作製し、これをガラス基板に固定化することで、粒子サイズに依存した増強電場を示す分光信号増強のための銀ナノ粒子構造体作製を試みた。この際、塩添加により粒子の凝集を促すことで、粒子近傍、とりわけ隣接した粒子の接点近傍に著しい増強電場を生じさせた。増強電場の評価を銀ナノ粒子近傍に局在させた色素ローダミン 6 G の蛍光増強から調べたところ、銀ナノ粒子の凝集によりおよそ 5 倍の信号増強が認められたが、分子の高感度分光検出には未だ不十分であり、さらなる検討が必要である。

弱い van der Waals 力により分子が結合した集合体、分子クラスター、は構成分子数が有限であるため気体や液体・固体とは異なった状態にあり、特有の性質をもつ。このためクラスターの物性の研究はあらたな機能性材料の開発につながる可能性がある。本研究室では、数個の分子が集合した van der Waals 錯体の高分解能赤外分光を行うことにより、その構造や分子間ポテンシャルを決定している。さらに、van der Waals 錯体の構造などの量子化学計算を行い、実験結果と比較して van der Waals 錯体特有の性質について研究している。また以上の研究の応用として、最近環境問題として取り上げられてきている揮発性有機化合物（VOC）について、赤外分光などを利用した小型センサの開発を行っている。昨年行った主な研究テーマを以下に示す。

- (1) CO_2 の非対称な同位体種である $\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ を含む van der Waals 錯体、 $\text{Kr}-\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ のパルスジェットー赤外ダイオードレーザ分光を行い、高分解能赤外スペクトルを得た。スペクトルを解析することにより、錯体の構造や、錯体形成による $\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ の反対称伸縮振動の振動数の変化を求めた。
- (2) van der Waals 錯体 希ガス-シクロブタンの構造の量子化学計算を行った。シクロブタンのパッカリング運動が、希ガスとの錯体形成により、どのような影響を受けるかについて調べた。
- (3) 大気汚染物質である揮発性有機化合物の簡便なセンサの開発を目的として、小型近赤外ファイバ分光器とナノサイズの細孔をもつガラス、ナノ孔ガラス、を組み合わせるとルエンの気相濃度を測定する方法を調べた。トルエンは揮発性有機化合物の代表的なものである。また、長光路セルと中赤外分光法の組み合わせ、および着色試薬と可視分光法の組み合わせで気相トルエン濃度を測定する方法も検討した。
- (4) 量子化学計算により、フッ化水素 HF の伸縮振動の基本音と倍音の吸収強度が溶媒によってどのように変化するかについて調べた。

軽量・柔軟で低コストの色素増感太陽電池(DSSC)は典型的な有機系太陽電池であり、産業界からは住宅建材やモバイル機器への応用が期待されている。本研究室では、プラスチック基板上にエネルギー変換効率 $\eta \geq 10\%$ の有機系太陽電池を構築する目標を掲げている。平成25年度までに、 $\eta \sim 10\%$ の小型セルの安定供給を達成させ、その発電メカニズムの解明と性能評価技術の確立を計画している。第二に、有機系太陽電池のn型半導体化合物として広く用いられているフラーレン誘導体の光安定性や光化学反応機構を調べる為に、フラーレン分子線の運動量画像を直接測定し、炭素クラスターやオリゴマーの正確な3次元速度分布と内部温度を広範囲のクラスターサイズに渡って同時に測定できる装置を開発した。

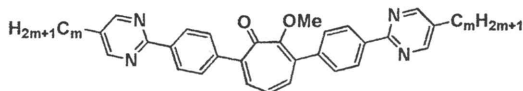
1. DSSC 陽極の多孔質半導体薄膜としてアナターゼ型 TiO_2 が常用される。我々は TiO_2 ナノ粒子を分散させた2種類のペーストを自作し、これを導電性ガラス(FTO)基板に多数回塗布し焼成することで η 値が最大になるように TiO_2 薄膜の厚みを最適化した。
2. 各種のイオン液体を原料としたヨウ素系電解液を作製し $I-V$ 測定と電気化学測定からセルの性能評価を行った。DMPII と BMII を混合した電解液を増感色素 N719 が吸着した TiO_2 薄膜(1層塗り)に注入した場合は、面積 0.226 cm^2 の DSSC で η の最高値は約 5.1% となった。また、交流インピーダンス測定から、白金ナノ粒子表面と TiO_2 /色素界面での電荷交換反応に関わる抵抗値は夫々 1.76 と $4.63 \Omega \text{ cm}^2$ と求められた。
3. DSSC の陰極上には白金ナノ粒子が担持されており、そこで酸化還元反応 $\text{I}_3^- + 2\text{e}^- \rightarrow 3\text{I}^-$ が進行する。白金化合物のペーストを FTO に塗布して高温焼成する従来の担持方法は、DSSC の製造コスト削減やフレキシブル化には不向きである。我々は焼成を回避する為、粒子径 5 nm 以下の白金ナノ粒子触媒を有機合成し、FTO に高密度で塗布する方法を開発した。サイクリックボルタメトリから求めた酸化過程と還元過程のピーク位置の差は 0.22 eV と小さく、従来の方法で作製された白金ナノ粒子に比べて触媒活性が高いと予想された。
4. 低温焼成可能な酸化亜鉛 ZnO は TiO_2 の有力な代替品である。特に直径約 100 nm の ZnO ナノロッド表面での色素吸着量は、 TiO_2 ナノ粒子界面での吸着量に匹敵する。このナノロッドを陽極とする DSSC を作製し、 $I-V$ 測定と光電変換効率測定を行った。次にナノロッドに TiCl_4 処理を施すことで、ナノロッドの表面に TiO_2 ナノ粒子が被覆したコアシェル構造体を合成した。走査電子顕微鏡の画像には、基板法線方向に伸びる平均長 $3 \mu \text{ m}$ のナノロッドに、緻密なネットワークを形成した TiO_2 ナノ粒子が多重被覆する様子が観測された。

1) "Enhancement of the solubility, thermal stability, and electronic properties of carbon nanotubes functionalized with MEH-PPV: A combined experimental and computational study," P. Prajontat, S. Suramitr, M. P. Gleeson, K. Mitsuke, and S. Hannongbua, *Monatshefte für Chemie*, in press.
2) "Design of velocity map imaging spectrometer equipped with a mass gate discriminating particular photofragments," K. Mitsuke, H. Katayanagi, B. P. Kafle and MD. S. I. Prodhan, *ISRN Phys. Chem.* **2012**, 959074 (2012).

我々は、分子構造と物性の相関を明らかにし機能性分子の設計指針を得ることで、優れた機能を持つ新たな分子の創製を目的とし研究を行っている。

特に、分子集合体や光機能性材料を研究対象として、本年は下記の4つのテーマについて研究を行った。

1. ピリジルピリジンを配位子に持つイリジウム錯体の新規合成法の開発と錯体の発光特性に関する研究を行った。新たな合成戦略によってピリジルピリジンを配位子にもつイリジウム錯体の効率的な合成法を確立できた。また、そのアセチルアセトン錯体は Firpic に匹敵する発光特性を示した。
2. 2成分ゲル化剤を探索し、そのゲル化能とゲル化機構に関する研究を行った。本研究で得られた2成分ゲル化剤は、ゲル化剤が溶解している溶液にナトリウムアルコキシドまたは、水酸化ナトリウムを添加することで溶媒全体をゲル化することができる。また、メタノールやエタノールなどのアルコール類、テトラヒドロフラン、アセトニトリル、ベンゼンなど広範囲の有機溶媒をゲル化できることが解った。
3. 色素増感太陽電池のための新規D- π -A色素の合成に関する研究を行った。アクセプター直近の芳香環が物性へ与える影響を検討するための分子設計と合成を行った。
4. 分子短軸方向に向けた双極子モーメントが分子配列に及ぼす影響を調べるために、トロポロンの3,7位にメソゲンを導入した化合物 **A**, **B** を合成しその熱挙動について検討した。相転位温度を Table 1. に示す。昇温しながら偏光顕微鏡観察を行ったところ化合物 **A**, **B** は、ともに同様な光学組織を示した。Fig.1 に **B** の150℃での偏光顕微鏡写真を示す。ネマチック相に特有のシュリーレン組織が観測されたことから、化合物 **A**, **B** はネマチック相を発現していることが確認された。



A: m=5 **B**: m=10

Table 1. Transition temperature of **A** and **B**

	m	Transition temp. / °C
a	5	Cr · 144 · N · 263 · Iso
b	10	Cr · 77 · N · 180 · Iso

Cr: Crystal, N: Nematic phase, Iso: Isotropic liquid

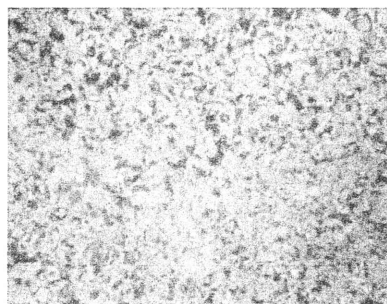
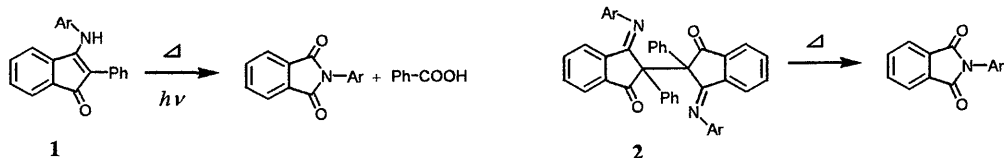


Fig 1. Photograph of the Nematic phase of compound **B** at 150 °C.

特異な機能や物性を示す π 共役系化合物の創出を目指して、安定な π ラジカル、プロトン移動や光応答性を有する化合物などを分子設計し、合成と機能探索を行っている。本年度は昨年度に引き続いて、主に窒素共役系化合物の構造と反応を中心に研究を展開した。研究成果の幾つかを以下に記す。

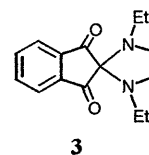
[1] 3-アリアルイミノ-2-フェニル-1-インダノン類の熱および光転位反応

標記の化合物 **1** を融点以上 ($> 250^\circ\text{C}$) に加熱すると、5員環部に骨格転位が起こり *N*-アリアルフタルイミド誘導体が生成することを見出した。2位の炭素とそれに置換するフェニル基は安息香酸として脱離しており、この反応は酸化的転位反応である。空气中の酸素が関与していることを確かめ、反応機構を検討した。さらに、溶液中の光照射によっても同様の酸化的転位反応が誘起されることが分かった。また、*N*-アリアルフタルイミドへの熱転位反応は、**1** の酸化的二量化体である **2** においても見出された。



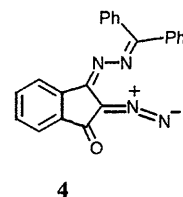
[2] スピロ共役化合物の合成と性質

昨年に引き続いて、ニンヒドリンとジアミン類との反応によりスピロ *N,N*-ケタールの合成をおこなった。本年度は、ドナー部位に π 電子が関与しない化合物を対象とし、第1級のジアミンを作用させたスピロ化合物 **3** を合成し、赤色化合物として単離した。UV スペクトルと DFT 計算を中心に電子状態を検討した結果、スピロ共役を介する $n\text{-}\pi^*$ 遷移の電荷移動相互作用が着色の要因であることが明らかになった。



[3] 曲がったジアゾ基の構造特性¹⁾

ニンヒドリンとベンゾフェノンヒドラゾンとの反応によりジアゾ化合物 **4** が得られた。単結晶 X 結晶構造解析の結果、**4** のジアゾ基 ($=\text{N}^+=\text{N}^-$) 基は直線ではなく 172.9° に曲がった構造であった。CSD 検索の結果、これだけ大きく曲がった例はほとんどないことが分かり、種々の条件下での CSD 検索およびモデル化合物の DFT 計算から、ジアゾ基が曲がる要因を明らかにした。

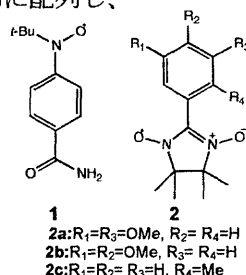


1) M. Akita, M. Takahashi, K. Kobayashi, N. Hayashi, H. Tukada, *J. Mol. Struct.*, **1034**, 346-353 (2013).

磁性、伝導性、誘電性などの電子物性、電池材料や液晶材料等の機能性材料開発を目標として、安定有機ラジカル・ π 共役系配位子及びその遷移金属錯体の合成と、それらの機能・物性解析を行っている。物性発現には分子配列が重要であるため、特に各種分子間相互作用を活用した超分子的手法による分子配列制御に力を入れている。本年度は以下の研究を行った。

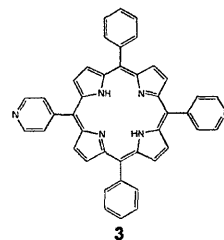
〔1〕 安定有機ラジカルを構成要素とする分子性磁性体の合成・構造と磁性

アミド基を導入した有機ラジカル **1**、**2a-c** 及び **2a-c** の遷移金属錯体を合成し、その結晶構造と磁気構造を明らかにした。**1** は結晶中でアミド基の水素結合によりシート状に広がるネットワークを形成した。スピンはシート内で強磁性的に配列し、シート間の相互作用は反強磁性的であることが磁気測定結果より示唆された。**2a-c** の遷移金属錯体はラジカル:金属イオン=1:1 または 2:1 の組成をもつ一次元鎖状錯体及び単核錯体として得られ、特に **2a-Mn**, **2a-Co**, **2c-Mn** はそれぞれ転移温度 3.5 K, 9.0 K, 4.5 K のフェリ磁性体、反強磁性体、フェリ磁性体であることが示された。



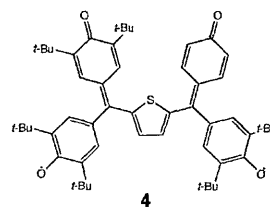
〔2〕 ピリジル置換ポルフィリン類の合成と単結晶作成

meso-位にピリジル基とフェニル基を導入した金属ポルフィリンを合成し、直管法により単結晶を作成してその結晶構造を明らかにした。14 π 電子系のポルフィン環は通常平面構造をとるが、ポルフィリン **3** の Mn^{II} , Cu^{II} , Ni^{II} 錯体はいずれもサドル型であり、立体反発の大きな置換基が導入されていない系では非常に珍しい構造であった。



〔3〕 多段階酸化還元を示すガルビノキシル類縁体の合成と性質

有機ラジカル電池の活物質を志向して、 π 共役で拡張されたガルビノキシル誘導体の合成を行った。目的化合物の前駆体 **4** は溶液中塩基によって容易に脱プロトン化され、また可逆的な二段階の酸化還元を示した。フェリシアン化カリウムによる **4** の酸化でラジカル種が生成することが ESR スペクトルにより示された。

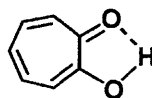


〔4〕 生体関連物質をキラル源とするキラル磁性体の水熱合成

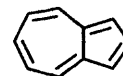
分子性化合物では新しい構造の発見が新しい物性の発現につながることから、水熱合成を用いた新規化合物探索を行っている。本年度は L-アスパラギン酸と Cu^{II} , L-アルギニンと Ni^{II} の組み合わせからそれぞれ強磁性体、弱強磁性体が得られた。

非ベンゼン系芳香族化合物に属する七員環骨格を有するトロポン、トロポロン等のトロポノイドおよび七員環と五員環が縮環したアズレンやグアイアズレン等のアズレノイドの化学に関する研究を行っている。

特にナフタレンの構造異性体でもあるアズレンは、 $C_{10}H_8$ のような簡単な炭化水素にもかかわらず、鮮やかな青色を持つ興味深い化合物である。



Tropolone



Azulene

本年度の研究テーマは、

- (1) 栗原照夫前教授との共同研究で 3 次元構造活性相関、Docking シミュレーション等の計算方法を用いてタンパク質-リガンド分子間相互作用を解析し、構造情報と生物活性の関係を明らかにした。すなわち、48 種のピラジン類の Protein- Ligand Docking の結果、ピラジン環の 5,6 位に置換した官能基は、タンパク質のある Ligand と塩橋の形成、または π -カチオン相互作用をしている可能性が高いことを見出した。また、これらのモデルに対して得られた緩和構造を解析し、水素結合の重要性を明らかにした。

- (2) アズレン類とニンヒドリンとの反応：

ニンヒドリンとフェノール類の反応で興味深い結果が報告されている。当研究室では、フェノールの代わりにアズレン類との反応を検討している。本年度は、反応性に富むアミノアズレン類との反応を検討した。その結果、いずれも反応は複雑となり、多数の生成物を与えた。その中でニンヒドリンとアズレンが 1:1、1:2 の化合物を確認した。

- (3) トロポン及びアズレン類の薬理活性の研究：

天然に存在するヒノキチオールやグアイアズレンなどをはじめとするトロポン及びアズレン類には薬理活性を示すものが多く知られている。当研究室では、10 年程前から明海大学の坂上 宏 教授との共同研究により、比較のために 100 種以上ものトロポンおよびアズレン類の薬理活性の研究もおこなっている。本年度も昨年に引き続き、8 種の水溶性 3-アルキルアズレンスルホン酸ナトリウム誘導体を合成し、これらアズレンについて紫外線 (UV) 照射に対する細胞保護効果を測定した。その結果、陽性対照のビタミン C ほどではないが、2 種類のアルキルアズレンスルホン酸ナトリウム誘導体に脂溶性アズレン誘導体をはるかにしのぐ高い抗 UV 活性が見られた。

海外研究渡航 報告

情報科学研究室 教授 寺前裕之

渡航先：14th International Congress of Quantum Chemistry, Boulder, USA

上記国際会議が、2012年6月25日(土)～30日(木)の6日間に University of Colorado at Boulder (コロラド大学ボルダー校) にて開催された。この国際会議を主催する International Academy of Quantum Molecular Science の Chair はフィンランドの Pekka Pyykkö 教授(University of Helsinki)であるが、今回の会議は Boulder 開催なので Josef Michl 教授(University of Colorado at Boulder)が主催された。Organizing Committee は、Josef Michl 教授(University of Colorado at Boulder)、Ken Houk 教授(UCLA)、Keiji Morokuma 教授(Emory University, Kyoto University)、Mark S. Gordon 教授(Iowa State University)が勤められた。

本学会はその名前の通りに、量子化学の基礎理論から応用までが興味の対象であるが、やや基礎理論の方に重きをなしている。会議は3年置きに開催されているが、私は種々の事情により参加する機会に恵まれず、前回は1979年に福井謙一先生が Chair となり京都で開催された時以来であるので33年ぶりという事になる。私は1996年にこの Josef Michl 教授の下で Visiting Fellow を勤めていたので University of Colorado at Boulder を訪問するのも16年ぶりという事になる。

今回の会議では、口頭発表はすべて招待講演で40分講演が29件の予定であったが、うち2件がキャンセルになった。ポスター発表は274件であった。25日は16時からの Welcome Reception の後に、17時30分より Opening Ceremony、引き続き Opening Lecture が W. Carl Lineberger 教授により行われた。26日、27日は午前中が Invited Lecture で午後2時より6時までポスターセッションが2部に分かれて行われた。夕食後、20時から21時30分まで Invited Lecture が行われた。28日は午前中が Invited Lecture で午後は Rocky Mountain National Park への excursion であった。29日は9時より17時までが Invited Lecture で、その後、バンケットであった。当初バンケットは NCAR で行われる予定であったが、山火事の影響で急遽会場が変更になった。私は excursion、バンケット共に参加しなかった。30日は午前中に Invited Lecture があり、12時より Closing Ceremony が行われて会議は終了した。

私は27日のポスターセッションで、エタノールアミン類による二酸化炭素吸収のメカニズムに関する理論計算の結果について話した。

海外での会議に参加すると、海外の方と親交を深められるというのは当然であるが、意外に日本の方とも親交が深まるというものもある。また約1週間の間、研究だけに専念できる機会を得ることで、自己の研究モチベーションが一段と上がる気がする。今後も機会と予算が許す限り海外の学会には参加を続けていくつもりである。

海外研究渡航 報告

情報科学研究室 教授 寺前裕之

渡航先：Theory and Applications of Computational Chemistry TACC-2012, Pavia, Italy

上記国際会議が、2012年9月2日(日)～7日(金)の6日間にUniversity of Pavia（パヴィア大学）にて開催された。この国際会議の議長はEnrico Clementi教授が勤められた。パヴィアはミラノの南40kmに位置し、古くはローマ帝国の時代から（9世紀頃から）大学街として栄えてきた。現在の大学はオーストラリア皇帝により18世紀に再建された。パヴィア大学にはこの頃の建物が多く残っており、現在も使われている。

本学会は量子化学の基礎理論から応用までを対象としている。今回の会議では、招待講演が40分講演で76件、招待講演以外の口頭発表が25分講演で50件、ポスター発表は1時間で90件あった。

2日はレジストレーションに続き、開会セレモニーが行われた。Clementi教授の挨拶に続き、フォンフンボルト財団理事長のHelmut Schwarz教授の基調講演が行われた。その後、会場を移動して、コンピュータハードウェアに関するセッションが理研の平尾公彦博士の講演を始めとして19:20まで行われた。

3日は、招待講演2つと口頭発表1つのパラレル・セッションとなった。招待講演Ⅰでは午前中はナノ物質デバイス、午後は反応動力学に関するセッションが、講演Ⅱでは午前中は計算生化学の理論発展と応用、午後は化学における相対論に関するセッションが行われた。その後19:00から20:00までポスター発表が行われ、報告者はルチジン誘導体の生成反応に関する理論研究の結果について発表した。

4日は、招待講演Ⅰは、午前はポリマー、午後はバイオシステムでの触媒、招待講演Ⅱでは、午前中は正確な電子状態理論、午後は化学インフォマティクスに関するセッションが行われ、その後19:00から20:00までポスター発表が行われた。

5日は一般の口頭発表に変わり、K Computer Dayと題して理研の「京コンピュータ」に関するセッションが持たれた。午前中に並行して行われた招待講演Ⅰでは触媒理論、招待講演Ⅱでは量子力学の応用についてのセッションが行われた。午後は「京コンピュータ」のセッションが行われた後に、パヴィア修道院へのエクスカーショントイタリアバロック音楽のコンサート、それに引き続いてコンGRESディナーが行われた。

6日は、招待講演Ⅰは午前が周期的・擬周期的システム、午後が医薬におけるナノテク、招待講演Ⅱは午前が分子シミュレーション、午後は量子シミュレーションに関するセッションが行われ、その後19:00から20:00までポスター発表が行われた。

7日は、午前中に量子化学における計算法についての招待講演が行われて、全てのプログラムが終了した。

第8回 理学研究科物質科学専攻修士論文発表会プログラム

2013年2月21日

時 間	氏 名	論 文 タ イ ト ル	指 導 教 員
9:30 ~ 9:50	つのだ のりまさ 角田 典雅	HClの高分解能振動回転スペクトルの測定とnon-Born-Oppenheimer解析	上原 博通 教授
9:50 ~ 10:10	うえき じゅんいち 植木 淳一	水溶性アズレン類の合成とその薬理活性	若林 英嗣 教授
10:10 ~ 10:30	おなや さとし 女屋 敬	量子化学計算によるvan der Waals 錯体 N ₂ -CO ₂ の構造の研究	尾崎 裕 教授
10:40 ~ 11:00	なかじま やすこ 中島 靖子	中赤外、近赤外、可視分光法を用いた気相トルエン濃度の測定法に関する研究	尾崎 裕 教授
11:00 ~ 11:20	かわい まさゆき 河合 正行	3-アリールイミノ-1-インダノン誘導体の熱および光転位反応	小林 啓二 教授
11:20 ~ 11:40	ヨシノ リュウスケ 吉野 龍ノ介	Molecular Operating Environment (MOE) を用いた抗血小板凝集作用を有する Pyrazine 類の 3D-QSAR 及び Protein-Ligand Docking	若林 英嗣 教授

2012年度 城西大学大学院理学研究科

物質科学専攻 修士課程中間発表会

会期 2012年12月25日(火)

会場 1-118 教室

1. ルチジン誘導体生成の反応機構に関する理論的研究
[情報科学研究室] 石川 諒
2. 二重試料高分解能赤外分光と non-Born-Oppenheimer 解析—GaF
[分子分光科学研究室] 勝家 俊介
3. ニンヒドリンとジアミン類との反応によるスピロ-*N,N*ケタールの合成
[合成有機化学研究室] 木村 純子
4. 有機ラジカルを配位子とする分子性磁性体の構築
——置換フェニルニトロニルニトロキシドの遷移金属錯体の構造と磁性.....
[合成有機化学研究室] 込宮 良輔
5. 二重試料高分解能赤外分光と non-Born-Oppenheimer 解析-CS, HCl
[分子分光科学研究室] 坂本 幸博
6. van der Waals 錯体 Kr-C¹⁶O¹⁸O と Xe-C¹⁶O¹⁸O の高分解能赤外分光
[分子集合体科学研究室] 渋谷 健
7. 「融解—再固化—再融解」の挙動を示すガルビノール誘導体結晶
[合成有機化学研究室] 高橋 舞
8. ビンドンへの縮合反応によるπ共役拡張化合物の合成
[合成有機化学研究室] 水野 敬介
9. van der Waals 錯体 希ガス—シクロブタンの構造の量子化学計算
[分子集合体科学研究室] 宮川 肅
10. 二重試料高分解能赤外分光と non-Born-Oppenheimer 解析—AlH
[分子分光科学研究室] 矢部 辰翔

平成24年度 サイエンスビジネスセミナー

坂戸キャンパス 13時20分より

9月29日	藤田郁光	富士通BSC インフラサービス部部長 「我が国IT産業の国際環境と国際戦略」
10月6日	駿河正次	東京インスツルメンツ代表取締役 「基礎と応用、理系と文系融合させてプロ仕事人になる方法」
10月13日	飯田 汎	東レ経営研究所・放送大学客員教授 「Jマインド・イノベーション」ー石油文明パラダイムからグリーン文明パラダイムへの転換
10月20日	荻原 隆	昭和シェル石油 担当主査 「知的財産の基礎」
10月27日	市川 勝	東京農業大学総合研究所客員教授 「樹木からエタノール燃料をつくる触媒の開発ー研究から実用化にむけて」
11月10日	薄井玲子	社団法人企業研究会 第二研究事業グループプロデューサー 「産業界での“実のある”異業種交流とはーC AMMフォーラムを例に」
11月17日	鎌谷 淳	キャノン OD 開発センター主任研究員 「社会（会社）で生きる研究とは」
11月24日	柿沼正久	太陽インキ製造代表取締役 「IT 産業を支える隠れた主役ーレジストインクの役割」
12月1日	西 克也	ベストシステムズ代表取締役 「科学技術計算とビジネス」
12月8日	宮原 豊	元 JETRO ニューデリーセンター所長 「インクレディブル・インド（Incredible India）！ 近代化の光と陰」
12月15日	長澤 浩	ミカサナノテクノ代表取締役 「企業における新規開発と研究・開発者の使命ーシーズ型開発とニーズ型開発」
12月22日	京極浩史	NPO 日本バイオベンチャー推進協会理事 「サイエンスとビジネスの関係ーバイオテクノロジーをめぐって」

研究論文

A Molecular Orbital Study of the Dipole Moment of HF, LiH, and HeH⁺

Hiroyuki Teramae, Shin-ichi Nagaoka, and Umpei Nagashima

Chem. Lett., **41**, 1642-1643 (2012)

Theoretical study on ground and excited states of 3,5-diacetyl-1,4- dihydrolutidine

Hiroyuki TERAMAE, Yasuko Y. MARUO, Jiro NAKAMURA

Intern J. Chem. Model, **4**, 49-55 (2012).

窒素分子 N₂ の最高被占軌道 HOMO は σ 型か π 型か？

Amih SAGAN, 長岡伸一, 寺前裕之, 長嶋雲兵

J. Comp. Chem. Japan, **11**, 89-92 (2012)

Photofabrication of fullerene-shelled quantum dots supramolecular nanoparticles for solar energy harvesting

E. S. Shibu, A. Sonoda, Z. Tao, Q. Feng, A. Furube, S. Masuo, L. Wang, N.

Tamai, M. Ishikawa, V. Biju

ACS Nano, **6**, 1601–1608 (2012)

FRET from quantum dots to photodecompose undesired acceptors and report the condensation and decondensation of plasmid DNA

V. Biju, A. Anas, H. Akita, E. S. Shibu, T. Itoh, H. Harashima, M. Ishikawa

ACS Nano, **6**, 3776-3788 (2012)

Inhibition Assay of Yeast Cell Walls by Plasmon Resonance Rayleigh Scattering and Surface-enhanced Raman Scattering Imaging

M. S. Kiran, H. Abe, Y. Fujita, K. Tomimoto, V. Biju, M. Ishikawa, Y. Ozaki, T. Itoh,

Langmuir, **28**, 8952–8958 (2012).

Quantitative evaluation of blinking in surface enhanced resonance Raman scattering and fluorescence by electromagnetic mechanism

T. Itoh., M. Iga., H. Tamaru, K. Yoshida, V. Biju, M. Ishikawa

J. Chem. Phys., **136**, 024703 (2012).

How environmental solution conditions determine the compaction velocity of single DNA molecules

K. Hirano, M. Ichikawa, T. Ishido, M. Ishikawa, Y. Baba, K. Yoshikawa
Nucleic Acids Res., **40**, 284-289 (2012)

Multiplex-PCR 法によるフクロアミ属 2 種の簡易識別法

石黒直哉, 水野剛志, 石田俊史, 富永 修
DNA 多型, **20**, 114-118 (2012)

カジカ類 4 種のミトコンドリアゲノム全塩基配列の比較

石黒直哉, 長谷川喬之
DNA 多型, **20**, 119-126 (2012)

“赤魚” の DNA 鑑定

石黒直哉, 平林裕一郎
福井工業大学研究紀要, **42**, CD-ROM (2012)

Studies on the Interaction of Pulsed Lasers with Plasmonic Gold Nanoparticles toward Light Manipulation, Heat Management, and Nanofabrication

Daniel Werner, Shuichi Hashimoto, Takayuki Uwada
J. Photochem. Photobiol. C, **13**, 28-54 (2012)

Glycine Crystallization in Solution by CW Laser-Induced Microbubble on Gold Thin Film Surface

Takayuki Uwada, Sho Fujii, Teruki Sugiyama, Anwar Usman, Kanaizuka, Masa-aki Haga Atsushi Miura, Hiroshi Masuhara
ACS Appl. Mat. Interfaces, **4**, 1158-1163 (2012)

Laser Trapping-Induced Reconfiguration of Individual smectic Liquid Crystal Micro-droplet Showing Size-dependent Dynamics

Anwar Usman, Wei-Yi Chiang, Takayuki Uwada, Hiroshi Masuhara
Proc. SPIE, **8274**, 82740L1-8 (2012)

The dielectric constant dependence of absorption intensities and wavenumbers of the fundamental and overtone transitions of stretching vibration of the hydrogen fluoride studied by quantum chemistry calculations

Y. Futami, Y. Morisawa, Y. Ozaki, Y. Hamada, M. J. Wojcik, Y. Ozaki

J. Mol. Structure. **1018**, 102-106 (2012)

Design of velocity map imaging spectrometer equipped with a mass gate discriminating particular photofragments

Koichiro Mitsuke, Hideki Katayanagi, Bhim P. Kafle, and Md. Serajul I. Prodhan

ISRN Phys. Chem., **2012**, 959074 (2012)

Nanosecond simulations of the dynamics of C₆₀ excited by intense nearinfrared laser pulses: Impulsive Raman excitation, rearrangement, and fragmentation,”

Naoyuki Niitsu, Miyu Kikuchi, Hayato Ikeda, Kaoru Yamazaki, Manabu Kanno, Hirohiko Kono, Koichiro Mitsuke, Mikito Toda, and Katsunori Nakai

J. Chem. Phys., **136**, 164304 (2012)

Photoluminescence Properties, Molecular Structures, and Theoretical Study of Heteroleptic Silver(I) Complexes Containing Diphosphine Ligands

Satoshi Igawa, Masashi Hashimoto, Isao Kawata, Mikio Hoshino, and Masahisa Osawa

Inorg. Chem., **51**, 5805-5813 (2012)

Novel Rearrangements in the Reactions Directed Toward Preparation of

Spiro-*N,N*-ketals: Reactions of Naphthalene-1,8-diamine with Ninhydrin and Isatin

M. Akita, H. Seto, R. Aoyama, J. Kimura, and K. Kobayashi, *Molecules*, **17**,

13879-13890 (2012)

総説・著書

Non-Born-Oppenheimer Analysis for the Rotational and Vibrational-Rotational Spectra of Diatomic Molecules, Hiromichi Uehara

Recent Res. Devel. Chem. Phys., Vol. 6, Transworld Research Network, Kerala, pp. 79-110 (2012)

Non-blinking semiconductor nanocrystals 石川 満

Part I, 4 章, 論文にみる最重要概念と革新実験データ、日本化学会編 CSJ Current Review 「ここまで進んだバイオセンシング・イメージングー1 分子から細胞, 脳まで」、化学同人、pp. 20-23、2012 年

Simulation of nuclear dynamics of C_{60} : from vibrational excitation by near-IR femtosecond laser pulses to subsequent nanosecond rearrangement and fragmentation, Naoyuki Niitsu, Miyu Kikuchi, Hayato Ikeda, Kaoru Yamazaki, Manabu Kanno, Hirohiko Kono, Koichiro Mitsuke, Mikito Toda, Katsunori Nakai, and Stephan Irle, *Quantum Systems in Chemistry and Physics: Progress in Methods and Applications*, Eds. K. Nishikawa, J. Maruani, E. J. Brändas, G. Delgado-Barrio, and P. Piecuch; Springer, pp. 149-177 (2012)

演習でクリア「フレッシュマン有機化学」 小林啓二
裳華房 pp. 1-204、2012 年

学会発表

エタノールアミン・ジエタノールアミンの構造に関する分子軌道計算

寺前裕之、丸尾容子

第 15 回理論化学討論会（仙台）2011 年 6 月

ルチジン誘導体生成の反応機構に関する理論的研究

石川諒、寺前裕之、丸尾容子

日本コンピュータ化学会 2012 年春季年会（東京）2012 年 5 月

エタノールアミン・ジエタノールアミンの構造に関する理論的研究

寺前裕之、丸尾容子

日本コンピュータ化学会 2012 年春季年会（東京）2012 年 5 月

アセチルアセトン法によるルチジン誘導体の生成反応に関する理論的研究

寺前裕之、丸尾容子

分子科学討論会 2012（東京）2012 年 9 月

分子軌道法による HF, LiH, HeH⁺ の双極子モーメント

寺前裕之、長岡伸一、長嶋雲兵

日本コンピュータ化学会 2012 年秋季年会（山形）2012 年 10 月

ルチジン誘導体生成の反応機構に関する理論的研究（2）

石川諒、寺前裕之、丸尾容子

日本コンピュータ化学会 2012 年秋季年会（山形）2012 年 10 月

エタノールアミンの構造に関する理論的研究

小藺貴幸、寺前裕之、丸尾容子

日本コンピュータ化学会 2012 年秋季年会（山形）2012 年 10 月

アセチルアセトン法によるルチジン誘導体の生成反応に関する理論的研究

寺前裕之、丸尾容子

第 35 回情報化学討論会（広島）2012 年 10 月

プロトン化水クラスターの安定構造の網羅的探索

赤瀬 大、相田 美砂子、寺前 裕之

第 35 回情報化学討論会（広島）2012 年 10 月

Theoretical study on the reaction mechanism of formation of FLUORAL-P and lutidine derivatives

Hiroyuki Teramae, Yasuko Y. Maruo

ACS National Meeting 2012 Spring (San Diego), March 2012

Theoretical study on the reaction mechanism of formation of lutidine derivatives

Hiroyuki Teramae, Yasuko Y. Maruo

ISOME2012 (Tokyo), June 2012, O7-3

Theoretical study on the structures of ethanolamine and its CO₂ complexes using the Hamiltonian algorithm

Hiroyuki Teramae, Yasuko Y. Maruo

ICQC2012 (Boulder), June 2012

Ab initio study on the reaction mechanism of formation of lutidine derivatives

Hiroyuki Teramae, Yasuko Y. Maruo

TACC-2012 (Pavia), September 2012,

二重試料高分解能赤外発光分光による GaF の振動回転スペクトルの精密な測定

勝家俊介、角田典雅、堀合公威、上原博通

第 6 回分子科学討論会（東京）2012 年 9 月

二重試料高分解能赤外発光分光による AlH の振動回転スペクトルの精密な測定

矢部辰翔、坂本幸博、堀合公威、上原博通

第 6 回分子科学討論会（東京）2012 年 9 月

Luminescent Quantum Dots and Plasmonic Metal Particles, Versatile Tools for Bioimaging

T. Itoh, V. Biju, M. Ishikawa

The 7th Asian Photochemistry Conference 2012 (APC2012), 招待講演 (Suita), November 2012

フェムト秒レーザー照射に伴う水の多光子吸収を介した金/銀ナノ粒子作製

宇和田 貴之、王 順發、増原 宏

2012 年光化学討論会 (東京) 2012 年 9 月

Gold/silver nanoparticles fabrication by femtosecond laser induced optical breakdown

Takayuki Uwada, Shun-Fa Wang, Hiroshi Masuhara

International Conference on the Nanostructure-Enhanced Photo-Energy Conversion
(Tokyo), June 2012

Laser induced two-dimensional nanoparticle assembly formation in the vicinity of a single gold nanoparticle

Takayuki Uwada, Tzu-Wei Hsu, Hiroshi Masuhara

International Conference on the Nanostructure-Enhanced Photo-Energy Conversion
(Tokyo), June 2012

金ナノ粒子トラッピングダイナミクスにおける熱対流の協奏効果

宇和田 貴之、杉山 輝樹、増原 宏

第17回計算工学講演会、京都教育文化センター(京都) 2012 年 5 月

単一金ナノ粒子のレーザー加熱による二次元ナノ粒子/分子集合体形成

宇和田 貴之、許 孜璋、増原 宏

2012 年春期第 59 回応用物理学関係連合講演会 (東京) 2012 年 3 月

Laser trapping-induced reconfiguration of individual smectic liquid crystal micro-droplet showing size-dependent dynamics

Anwar Usman, Wei-Yi Chiang, Takayuki Uwada, Hiroshi Masuhara

Photonics West OPTO 2012 (California), January 2012

ナノ孔ガラスを用いた気相トルエン濃度の近赤外分光測定

加藤靖子、紺野東一、尾崎 裕、内山政弘、長澤 浩

日本化学会第 92 春季年会 (日吉) 2012 年 3 月

Kr-C¹⁶O¹⁸O 錯体の赤外ダイオードレーザー分光

渋谷 健、女屋 敬、紺野東一、尾崎 裕

第 6 回分子科学討論会 (東京) 2012 年 9 月

van der Waals 錯体 希ガス-シクロブタンの構造の量子化学計算

宮川 肅、紺野東一、尾崎 裕

第6回分子科学討論会（東京）2012年9月

Morphology, catalytic activities, and electronic structures of the nanosystems constituting dye-sensitized solar cells

Koichiro Mitsuke

The 27th Philippine Chemistry Congress (Manila), April 2012

Photodissociation dynamics of C₇₀ studied by velocity map imaging with an improved mass resolution

Hideki Katayanagi and Koichiro Mitsuke

第28回化学反応討論会（春日）2012年6月

質量分解能を向上させた画像観測装置を用いた、フラーレン類の解離性光イオン化機構の解明

片柳英樹、見附孝一郎

第6回分子科学討論会（東京）2012年9月

色素増感太陽電池の正極に用いる白金ナノ粒子の合成と評価

河野 睦、アンジェリ レイ、トンゴル ベルナルド、秋田素子、見附孝一郎

第6回分子科学討論会（東京）2012年9月

質量分解能を向上させた画像観測装置を用いたフラーレン類の解離性光イオン化機構の解明

片柳英樹、見附孝一郎

UVSOR シンポジウム 2012（岡崎）2012年11月

テトラヘドラル型銀一価錯体の溶液内発光

橋本 雅司、井川 悟、河田 功、星野 幹雄、大澤 正久

錯体化学会第62回討論会（富山）2012年9月

イサチンの *N*-アルキル化に伴う意外な生成物……2分子縮合による π 共役系の拡張

加園将紀、高橋俊介、若林英嗣、小林啓二

日本化学会第92春季年会（横浜）2012年3月

ガルビノキシラジカル誘導体の前駆体ビスフェノールの合成と性質
荻野大樹、河合正行、若林英嗣、塚田秀行、小林啓二
日本化学会第92春季年会（横浜） 2012 年 3 月

アリールイミノ-2-アリールインダノン誘導体における熱および光転位反応
河合正行、和田拓也、小林啓二
第23回基礎有機化学討論会（京都） 2012 年 9 月

曲がったジアゾ基 $RR'(C=N^+=N^-)$ の構造特異性
高橋舞、小林啓二、林直人、塚田秀行
第23回基礎有機化学討論会（京都） 2012 年 9 月

「固体—融解—再固化—再融解」の挙動を示すガルビノール誘導体結晶
高橋舞、荻野大樹、小林啓二
第21回有機結晶シンポジウム（横浜） 2012 年 11 月

ジメトキシ置換フェニルニトロニトロキシドの遷移金属錯体の構造と磁性
込宮良輔、秋田素子、小林啓二
第21回有機結晶シンポジウム（横浜） 2012 年 11 月

メチル置換フェニルニトロニトロキシド及びその遷移金属錯体の構造と磁性——
軸不斉に基づくキラル磁性体の構築
秋田素子、込宮良輔、青山政嗣、飯島英亮、花井章博、保坂孝平、小林啓二
第21回有機結晶シンポジウム（横浜） 2012 年 11 月

Molecular Operating Environment を用いた 4-トリフルオロメチルイミダゾール類の 3D-QSAR
松坂卓也、高崎祐人、宮前智紀、若林英嗣、栗原照夫
日本化学会第 92 春季年会（横浜） 2012 年 3 月

Molecular Operating Environment (MOE) を用いた 4-トリフルオロメチルイミダゾール類と COX-2 との Docking
松坂卓也、高崎祐人、内田直輝、小菌貴幸、若林英嗣、栗原照夫
日本化学会第 92 春季年会（横浜） 2012 年 3 月

Molecular Operating Environment (MOE)を用いた血小板凝集阻害作用を有する
アルキル及びアリーールピラジン類の 3D-QSAR

吉野龍ノ介、若林英嗣、栗原照夫

日本化学会第92春季年会（横浜）2012年3月

非経験的分子軌道法による Tetrazole 類の分解機構の再検討

内田直輝、若林英嗣、栗原照夫

日本化学会第92春季年会（横浜）2012年3月

分子動力学を用いた Cyclooxygenase-Pyrazines Complex の構造及び水素結合ネ
ットワーク解析

吉野龍ノ介、栗原照夫、若林英嗣、太田明廣

第35回 情報化学討論会（東広島）2012年10月

A Molecular Orbital Study of the Dipole Moment of HF, LiH, and HeH⁺

Hiroyuki Teramae, Shin-ichi Nagaoka, and Umpei Nagashima

Chem. Lett., **41**, 1642-1643 (2012)

The threshold bond distances of electron transfer in the typical heteronuclear diatomic molecules, HF, LiH, and HeH⁺ have been studied in conjunction with the dipole moments by using ab initio molecular orbital method. The electron transfer begins at 3 Å for HF, 6 Å for LiH, and 4 Å for HeH⁺, and the dipole moments have their maxima at 1.2 Å for HF, 2.4 Å for LiH, and 0.8 Å after the electrostatic correction for HeH⁺.

Theoretical study on ground and excited states of 3,5-diacetyl-1,4-dihydrolutidine

Hiroyuki TERAMAE, Yasuko Y. MARUO, Jiro NAKAMURA

Intern J. Chem. Model., **4**, 49-55 (2012)

The ground and excited state of 3,5-diacetyl-1,4-dihydrolutidine (DL1) are calculated with the ab initio molecular orbital method at HF/3-21G, CIS/3-21G, B3LYP/6-31G**, and TD B3LYP/6-31G** levels. As a model for the DL1 in aqueous solution and porous glass, the geometries of complexes of DL1 and water, and that of DL1 and H₂Si=O are also optimized at B3LYP/6-31G** and HF/6-31G** levels. The excited states of these complexes are also calculated at TD B3LYP/6-31G** and CIS/6-31G** levels. The excited states of these two complexes are found to be totally different from each other. The LUMO of DL1-H₂Si=O complex is consisted with the LUMO of H₂Si=O, whereas the LUMO of DL1-water complex is consisted with the LUMO of DL1. This fact suggests that the electronic structure of the excited state of the lutidine compounds (DL1) would be different in the aqueous solution and in the porous glass.

Non-Born-Oppenheimer analysis for the rotational and vibrational-rotational spectra of diatomic molecules

Hiromichi Uehara

Recent Res. Devel. Chem. Phys., **6**, 79-110 (2012)

Analysis of rotational and vibrational-rotational spectra of diatomic molecules observed with recent high-performance spectrometers requires non-Born-Oppenheimer treatment. The present article reviews and discusses the development of a non-Born-Oppenheimer effective Hamiltonian written with experimentally determinable molecular parameters, derivation of its eigenvalues by an analytical approach, and the application of the analytical approach to the data sets of high-resolution spectral lines of LiH and HF molecules. The spectral data set of any combination of isotopologues can be analyzed by a single fit with fitting parameters based on the traditional concept of the molecular constants. This method of analysis is sufficient to fit precise experimental data sets for transitions of various vibrational states of many isotopologues derived from submillimeter wave, Lamb-dip, and TuFIR rotational and vibrational-rotational spectroscopy.

Inhibition assay of yeast cell walls by plasmon resonance Rayleigh scattering and surface-enhanced Raman scattering imaging

Kiran Manikantan Syamala, Hiroko Abe, Yasuko Fujita, Kazuya Tomimoto, Vasudevanpillai Biju, Mitsuru Ishikawa, Yukihiro Ozaki, Tamitake Itoh

Langmuir, **28**, 8952–8958 (2012)

We report on plasmon resonance Rayleigh scattering (PRRS) and surface enhanced Raman scattering (SERS) imaging for inhibition assay of yeast cell walls. This assay reveals that the proteins having alkali sensitive linkage bound to β 1,3 glucan frameworks in cell walls are involved in SERS activity. The result is further confirmed by comparison of genetically modified cells and wild type cells. Finally, we find that PRRS and SERS spots do not appear on cell walls when daughter cells are enough smaller than parent ones, but appear when size of daughter cells are comparable to parent cells. This finding indicates the relationship between expression of the proteins that generate SERS spots and cell division. These results demonstrate that PRRS and SERS imaging can be a convenient and sensitive method for analysis of cell walls.

How environmental solution conditions determine the compaction velocity of single DNA molecules

Ken Hiran, Masatoshi Ichikawa, Tomomi, Ishido, Mitsuru Ishikawa, Yoshinobu Baba, Kenichi Yoshikawa

Nucleic Acids Res., **40**, 284-289 (2012)

Understanding the mechanism of DNA compaction is becoming increasingly important for gene therapy and nanotechnology DNA applications. The kinetics of the compaction velocity of single DNA molecules was studied using two non-protein condensation systems, poly(ethylene glycol)(PEG) with Mg^{2+} for the polymer-salt-induced condensation system and spermine for the polyamine condensation system. The compaction velocities of single tandem λ DNA molecules were measured at various PEG and spermine concentrations by video fluorescence microscopy. Single DNA molecules were observed using a molecular stretching technique in the microfluidic flow. The results show that the compaction velocity of a single DNA molecule was proportional to the PEG or spermine concentration to the power of a half. Theoretical considerations indicate that the compaction velocity is related to differences in the free energy of a single DNA molecule between the random coil and compacted states. In the compaction kinetics with PEG, acceleration of the compaction velocity occurred above the overlap concentration while considerable deceleration occurred during the coexistence state of the random coil and the compacted conformation. This study demonstrates the control factors of DNA compaction kinetics and contributes toward the understanding of the compaction mechanisms of non-protein DNA interactions as well as DNA-protein interactions *in vivo*.

Photofabrication of Fullerene-Shelled Quantum Dots Supramolecular Nanoparticles for Solar Energy Harvesting

Edakkattuparambil Sidharth Shibu, Akinari Sonoda , Zhuoqiz Tao, Qi Feng, Akihiro Furube, Sadahiro Masuo, Li Wang, Naoto Tamai, Mitsuru Ishikawa, Vasudevanpillai Biju

ACS Nano, **6**, 1601–1608 (2012)

Quantum dots-based electron donor-acceptor systems play a rising role in the design of renewable and carbon-free energy harvesting technologies. In this article, we discuss the photofabrication of fullerene-shelled quantum dots supramolecular nanoparticles, in which the fullerene shell acts as not only a well-defined electron acceptor but also a robust protecting layer against the photocorrosion of the quantum dot core. We evaluate the ensemble and single-molecule electron transfer from the core to the shell in the nanoparticles and the photocurrent response of a photoelectrochemical cell constructed using the nanoparticles. The supramolecular nanoparticle has been prepared by the covalent tethering of a fullerene-thiol monolayer to the quantum dot followed by the photochemical reactions of free fullerene-thiol to the tethered monolayer. The nanoparticles are characterized using scanning electron microscopy, atomic force microscopy, and X-ray photoelectron spectroscopy. Correlated single-photon emission and the two-state ON-OFF photoluminescence show that single quantum dots are included in the supramolecular nanoparticles. The fullerene-shells suppress the blinking of single quantum dots by acting as well-defined electron traps, without allowing the transfer of Auger electrons to unknown traps. Electron transfer from the quantum dot-core to the fullerene-shell is apparent from the short ON and OFF durations in the photoluminescence intensity trajectories of single quantum dots, quenching of the photoluminescence intensity and lifetime of quantum dots at the ensemble level, and the characteristic transient absorption band of the anion radical of fullerene. We next construct a photoelectrochemical cell using the supramolecular nanoparticles, and the transferred electron is externally driven in the cell to generate $\sim 400 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ photocurrent. Electron transfer from the highly stable quantum dots to the protecting fullerene-shells places the supramolecular nanoparticles among the most promising antenna systems for the construction of cost-effective and stable next generation solar energy harvesting systems.

FRET from Quantum Dots to Photodecompose Undesired Acceptors and Report the Condensation and Decondensation of Plasmid DNA

Vasudevanpillai Biju, Abdulaziz Anas, Hidetaka Akita, Edakkattuparambil Sidharthan Shibu, Tamitake Itoh, Hideyoshi Harashima, Mitsuru Ishikawa

ACS Nano, **6**, 3776-3788 (2012)

ABSTRACT: Protection of genes against enzymatic degradation and overcoming of cellular barriers are critical for efficient gene delivery. The effectiveness of gene delivery by nonviral vectors depends mostly on the extent of DNA packaging or condensation. We show that Förster resonance energy transfer (FRET)-mediated photodecomposition of undesired acceptors in doubly labeled plasmid DNA (pDNA) and FRET recovery after acceptor photodecomposition (FRET-RAP) are effective methods for the detection of DNA condensation and decondensation. Our hypothesis is that undesired acceptors within the Förster distance of highly-photostable donors in precondensed DNA can be selectively photodecomposed by FRET. We investigate this hypothesis by the random labeling of pcDNA3.1-GL3 and pUC18DNA with quantum dots (QDs) as the energy donor and AlexaFluor594 or Cy5 as the acceptor. At first, the random labeling generates efficient FRET, also called intrinsic FRET, in precondensed DNA, which prevents us from decoding any changes in the FRET efficiency during DNA condensation. Next, we suppressed the intrinsic FRET by the FRET-mediated photodecomposition of acceptors within the Förster distance of QDs. Conversely, many acceptors kept intact beyond the Förster distance provide us with high FRET efficiency during the condensation of pDNA using protamine. Further, the FRET efficiency is significantly decreased during the decondensation of DNA using heparan sulfate and glutathione. The random labeling of DNA using excess acceptors around photostable donors followed by the FRET-mediated photodecomposition of undesired acceptors can be a promising method for not only the sensitive detection of DNA condensation by FRET but also the customization of biomolecular sensors.

Quantitative evaluation of blinking in surface enhanced resonance Raman scattering and fluorescence by electromagnetic mechanism

Tamitake Itoh, Mitsuhiro Iga, Hiroharu Tamaru, Ken-ichi Yoshida, Vasudevanpillai Biju, Mitsuru Ishikawa

J. Chem. Phys., **136**, 024703 (2012).

ABSTRACT: We analyze blinking in surface enhanced resonance Raman scattering (SERRS) and surface enhanced fluorescence (SEF) of rhodamine 6G molecules as intensity and spectral instability by electromagnetic (EM) mechanism. We find that irradiation of intense NIR laser pulses induces blinking in SERRS and SEF. Thanks to the finding, we systematically analyze SERRS and SEF from stable to unstable using single Ag nanoparticle (NP) dimers. The analysis reveals two physical insights into blinking as follows. (1) The intensity instability is inversely proportional to the enhancement factors of decay rate of molecules. The estimation using the proportionality suggests that separation of the molecules from Ag NP surfaces is several angstroms. (2) The spectral instability is induced by blueshifts in EM enhancement factors, which have spectral shapes similar to the plasmon resonance. This analysis provides us with a quantitative picture for intensity and spectral instability in SERRS and SEF within the framework of EM mechanism.

“赤魚”のDNA鑑定
石黒直哉, 平林裕一郎
福井工業大学研究紀要, 42, CD-ROM (2012)

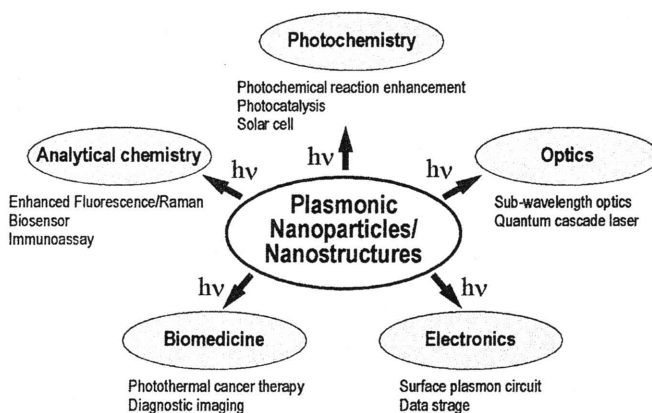
The Japan Agricultural Standard (JAS) law obligates correct labeling of quality representation. However, some food put together in the kind with which close species and appearance were alike does not have the labeling of exact raw materials. In a previous study, we applied DNA analysis to fish fry having white flesh. The result has shown that the DNA analysis is applicable to the identification of fishery processed food. Therefore, in this study we used red rockfish fillets having incorrect labeling of raw materials. The sequence of mitochondrial DNA 16S rRNA and cytochrome b region of red rockfish fillets was investigated. We were able to identify *Sebastes mentella*, *Sebastes altus* and *Sebastes norvegicus*.

Studies on the Interaction of Pulsed Lasers with Plasmonic Gold Nanoparticles toward Light Manipulation, Heat Management, and Nanofabrication

Daniel Werner, Shuichi Hashimoto, Takayuki Uwada

J. Photochem. Photobiol. C, **13**, 28-54 (2012)

This review describes the fundamental aspects of laser–gold nanoparticle (Au NP) interaction that leads to nanoscale energy deposition to the surroundings through light amplification and heat generation. Besides the importance of the primary process in physics and chemistry, application of the light–NP interaction has attracted significant interest from various areas ranging from analytical chemistry to material chemistry and biomedicine. Here we consider both mechanistic and application aspects. Our attention is focused on pulsed-laser-induced fast processes that revealed the heating–cooling dynamics of electrons, lattice (particle), and particle's environment. On the application side, we focus on material fabrication and processing that beat diffraction-limited resolution. Together, we will shed a light on the essence of research activities carried out in the past 10 years. In addition to an abundance of latest information obtained from currently available literature, this review includes figures obtained by our own calculations to provide readers with a better understanding of the basics of the optical properties and energy and heat-transfer processes of Au NPs, which are not familiar to photochemists.



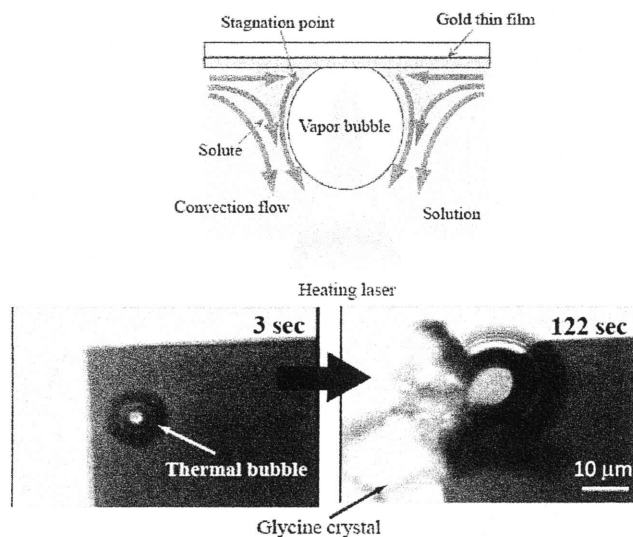
DOI: 10.1016/j.jphotochemrev.2012.01.001

Glycine Crystallization in Solution by CW Laser-Induced Microbubble on Gold Thin Film Surface

Takayuki Uwada, Sho Fujii, Teruki Sugiyama, Anwar Usman, Kanaizuka, Masa-aki Haga Atsushi Miura, Hiroshi Masuhara

ACS Appl. Mat. Interfaces, 4, 1158-1163 (2012)

We have developed a novel laser-induced crystallization method utilizing local heat-induced bubble/water interface. Continuous laser beam of 1064 nm is focused on a gold nanoparticles thin film surface covered with glycine supersaturated aqueous solution. Light absorption of the film due to localized plasmon resonance caused local heating at the focal position and produced a single thermal vapor microbubble, which generated thermal gradient followed by convection flow around the bubble and eventually induced glycine crystallization and growth. The crystallization mechanism is discussed by considering gathering and accumulating molecules around the bubble/water interface assisted by convection flow and temperature jump.



DOI: 10.1021/am201799b

Laser Trapping-Induced Reconfiguration of Individual smectic Liquid Crystal Micro-droplet Showing Size-dependent Dynamics

Anwar Usman, Wei-Yi Chiang, Takayuki Uwada, Hiroshi Masuhara

Proc. SPIE, **8274**, 82740L1-8 (2012)

We present laser trapping behavior of individual smectic 4'-n-pentyl-4-cyanobiphenyl liquid crystalline micro-droplet dispersed in heavy water; in particular, laser trapping-induced molecular reconfiguration of the optically trapped droplet when the laser trapping power is above a definite threshold. The reconfiguration undergoes throughout the inside of the droplets even though their size is larger than the focal spot, and the threshold laser power depends on the droplet size. We propose that the reconfiguration mechanism involves optical reorientation at the focal volume competing with the droplet-liquid interfacial anchoring effect, leading to symmetry breaking throughout the inside of the optically confined droplet. With this mechanism, we qualitatively described the existence of the threshold power and the dependence of the threshold upon the droplet size.

DOI:10.1117/12.906305

The dielectric constant dependence of absorption intensities and wavenumbers of the fundamental and overtone transitions of stretching vibration of the hydrogen fluoride studied by quantum chemistry calculations

Y. Futami, Y. Morisawa, Y. Ozaki, Y. Hamada, M. J. Wojcik, Y. Ozaki

J. Mol. Structure, **1018**, 102-106 (2012)

Vibrational potentials and dipole moment functions of HF molecule in solutions have been calculated as a function of dielectric constant by using the self-consistent reaction field (SCRF)/isodensity surface polarized continuum model (IPCM) calculation. We have selected HF molecule as the simplest polar molecule. The wavenumbers and absorption intensities of the fundamental and the first, second and third overtones of H–F stretching mode have been calculated as a function of dielectric constant. The SCRF/IPCM model calculations have revealed that the vibrational potential and dipole moment function of HF molecule vary continuously with a change in the dielectric constant of the solvent. The calculations were carried out at B3LYP/6-311++G(3df,3pd) and CCSD/aug-cc-pVQZ levels. It has also been found that the absorption intensities of the fundamental increase with the increase of the dielectric constant smoothly but those of the first, second and third overtones do not increase continuously. Moreover, the B3LYP and CCSD levels yielded significantly different results in the dependence of absorption intensities on the dielectric constant.

Nanosecond simulations of the dynamics of C₆₀ excited by intense nearinfrared laser pulses: Impulsive Raman excitation, rearrangement, and fragmentation

Naoyuki Niitsu, Miyu Kikuchi, Hayato Ikeda, Kaoru Yamazaki, Manabu Kanno, Hirohiko Kono, Koichiro Mitsuke, Mikito Toda, and Katsunori Nakai

J. Chem. Phys., **136**, 164304 (2012)

Impulsive Raman excitation of C₆₀ by single or double pulses of near-infrared wavelength $\lambda = 1800$ nm was investigated by using a time-dependent adiabatic state approach combined with the density functional theory method. We confirmed that the vibrational energy stored in a Raman active mode of C₆₀ is maximized when $T_p \sim T_{\text{vib}}/2$ in the case of a single pulse, where T_p is the pulse length and T_{vib} is the vibrational period of the mode. In the case of a double pulse, mode selective excitation can be achieved by adjusting the pulse interval τ . The energy of a Raman active mode is maximized if τ is chosen to equal an integer multiple of T_{vib} and it is minimized if τ is equal to a half-integer multiple of T_{vib} . We also investigated the subsequent picosecond or nanosecond dynamics of Stone-Wales rearrangement (SWR) and fragmentation by using the density-functional based tight-binding semiempirical method. We present how SWRs are caused by the flow of vibrational kinetic energy on the carbon bond network of C₆₀. In the case where the h_g(1) prolate-oblate mode is initially excited, the number of SWRs before fragmentation is larger than in the case of a_g(1) mode excitation for the same excess vibrational energy. Fragmentation by C₂ ejection $\text{C}_{60} \rightarrow \text{C}_{58} + \text{C}_2$ is found to occur from strained, fused pentagon/pentagon defects produced by a preceding SWR, which confirms the earliest mechanistic speculations of Smalley *et al.* [J. Chem. Phys. **88**, 220 (1988)]. The fragmentation rate of C₂ ejection in the case of h_g(1) mode excitation does not follow a statistical description as employed for instance in the Rice-Ramsperger-Kassel (RRK) theory, whereas the rate for a_g(1) mode excitation does follow the prediction by RRK. We also found for the h_g(1) mode excitation that the nonstatistical nature affects the distribution of barycentric velocities of fragments C₅₈ and C₂. This result suggests that it is possible to control rearrangement and subsequent bond breaking in a “nonstatistical” way by initial selective mode excitation.

Photoluminescence Properties, Molecular Structures, and Theoretical Study of Heteroleptic Silver(I) Complexes Containing Diphosphine Ligands

Satoshi Igawa, Masashi Hashimoto, Isao Kawata, Mikio Hoshino, and Masahisa Osawa

Inorg. Chem., **51**, 5805-5813 (2012)

The homoleptic complex and heteroleptic complexes were synthesized and characterized. X-ray crystallography demonstrated that the homoleptic complex and heteroleptic complexes possess tetrahedral structures.

Photophysical studies and time-dependent density functional theory calculations of the homoleptic complex and heteroleptic complexes revealed that alkyl substituents at the ortho positions of peripheral phenyl groups in the diphosphine ligands have a significant influence on the energy and intensity of phosphorescence of the complex in solution at room temperature. The results can be interpreted in terms of the geometric preferences of each complex in the ground and excited states. NMR experiments revealed that the heteroleptic complexes in solution possess much more immobilized structure than that of the homoleptic complex. Accordingly, conformational changes of the heteroleptic complexes are expected to be suppressed by the alkyl substituents not only in the ground state but also in excited states.

Annual Report
城西大学大学院物質科学専攻

第9巻　2013年3月　発行

編集・発行　城西大学大学院理学研究科物質科学専攻
〒350-0295　埼玉県坂戸市けやき台1-1
電話　049-271-7728

印刷・製本　（株）外為印刷
〒111-0032　東京都台東区浅草2-29-6
電話　03-3844-3855

